

CF017081  
JN  
sug

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月27日

出願番号 Application Number: 特願2003-086714

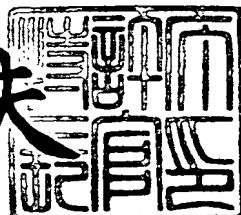
[ST. 10/C]: [JP2003-086714]

出願人 Applicant(s): キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月12日

今井康夫



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office



出証番号 出証特2004-3029950

【書類名】 特許願  
【整理番号】 250225  
【提出日】 平成15年 3月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明の名称】 トナー  
【請求項の数】 1  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 藤川 博之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 小堀 尚邦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 藤本 雅己  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 田谷 真明  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

**【代理人】**

【識別番号】 100096828

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100110870

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、結着樹脂及び着色剤を有するトナーにおいて、該結着樹脂が、

- ①カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂、
- ②カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル樹脂、
- ③カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂の該カルボキシル基と該エポキシ基とを予め反応させたビニル樹脂、

からなるグループより選択される 1 種以上のビニル樹脂と、脂肪族共役ジエン化合物をモノマー成分とする共重合体とを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法及びトナージェット記録法の如き記録法に用いられるトナーに関する。

### 【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては、特許文献 1～3 等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し種々の手段により感光体上に電気的潜像（静電潜像）を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気等により定着し、複写物を得るものであり、感光体上に転写されずに残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返されるものである。

### 【0003】

近年、このような複写装置は、複合化やパーソナル化等、変遷しつつある市場ニーズを反映し、より小型化、より軽量化、より高速化、そしてさらなる高信頼

性が厳しく追及されてきており、その結果、トナーに要求される性能も、より高度化してきている。

#### 【0004】

中でも、シンプルな構造の現像器でトラブルが少なく、寿命も長く、メンテナンスが容易であることから、磁性トナーを用いた一成分現像法が好ましく用いられている。

#### 【0005】

また近年、複写機及びレーザービームプリンタの如き電子写真技術を用いた画像形成装置の機能が多様化し、得られたトナー画像の高精細化、高画質化が求められており、それらに適したトナー及び該トナーを用いたプロセスカートリッジが用いられている。

#### 【0006】

例えば特許文献4には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが開示され、さらにはビニル系重合体において、ガラス転移点( $T_g$ )、分子量及びゲル含有量を組み合わせたブレンド系のトナーが多数提案されている。

#### 【0007】

このような架橋されたビニル系重合体或いはゲル分を含有するトナーは、耐オフセット性においては優れた効果を示す。しかし、これらを含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル系重合体を用いると、トナー製造時の溶融混練工程にて、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために多くの場合、分子鎖の切断が起こり、溶融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

#### 【0008】

そこで、これを解決するために、特許文献5～8には、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、溶融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させることが開示されている。

#### 【0009】

また、ビニル系单量体とさらに特異なモノエステル化合物とを必須構成単位と

する結着樹脂と多価金属化合物とを反応させ、金属を介して架橋するということが特許文献9、10に開示されている。

#### 【0010】

また、特許文献11～14には、低分子量樹脂成分と高分子量樹脂成分の2群に分かれる分子量分布を有し、低分子量樹脂成分に含有されたカルボン酸基と多価金属イオンを反応させ架橋させる（溶液重合して得られた溶液に金属化合物の分散液を加え、加温して反応させる）ということが開示されている。

#### 【0011】

また、特許文献15～19には、結着樹脂中の低分子量樹脂成分と高分子量樹脂成分の分子量、混合比、酸価及びその比率を制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用結着樹脂組成物及びトナーが開示されている。

#### 【0012】

また、特許文献20には、分子量と樹脂酸価が異なる2種類のビニル系樹脂をブレンドしたトナー用結着樹脂組成物について開示されている。

#### 【0013】

また、特許文献21～24には、カルボキシル基含有ビニル共重合体とエポキシ基含有ビニル共重合体に金属化合物を反応させて架橋させることが開示されている。

#### 【0014】

また、特許文献25、26には、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ樹脂が反応し架橋構造を形成するということが開示されている。

#### 【0015】

また、特許文献27～35には、グリシジル基含有樹脂を架橋剤として用い、カルボキシル基含有樹脂より構成される樹脂組成物において、分子量分布、ゲル分、酸価、エポキシ価などを制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用結着樹脂組成物及びトナーが開示されている。

#### 【0016】

以上述べてきたこれらの提案は、耐オフセット性を向上させるという点で、一長一短はあるものの、優れた効果が得られることは事実である。ただし、一成分

現像用の磁性トナーに適用した場合、現像安定性と耐久性に問題があり、さらなる改良が必要である。

【0017】

【特許文献1】

米国特許第2,297,691号明細書

【特許文献2】

特公昭42-23910号公報

【特許文献3】

特公昭43-24748号公報

【特許文献4】

特公昭51-23354号公報

【特許文献5】

特開昭55-90509号公報

【特許文献6】

特開昭57-178249号公報

【特許文献7】

特開昭57-178250号公報

【特許文献8】

特開昭60-4946号公報公報

【特許文献9】

特開昭61-110155号公報

【特許文献10】

特開昭61-110156号公報

【特許文献11】

特開昭63-214760号公報

【特許文献12】

特開昭63-217362号公報

【特許文献13】

特開昭63-217363号公報

**【特許文献 14】**

特開昭 63-217364号公報

**【特許文献 15】**

特開平 2-168264号公報

**【特許文献 16】**

特開平 2-235069号公報

**【特許文献 17】**

特開平 5-173363号公報

**【特許文献 18】**

特開平 5-173366号公報

**【特許文献 19】**

特開平 5-241371号公報

**【特許文献 20】**

特開昭 62-9256号公報

**【特許文献 21】**

特開平 3-63661号公報

**【特許文献 22】**

特開平 3-63662号公報

**【特許文献 23】**

特開平 3-63663号公報

**【特許文献 24】**

特開平 3-118552号公報

**【特許文献 25】**

特開平 7-225491号公報

**【特許文献 26】**

特開平 8-44107号公報

**【特許文献 27】**

特開昭 62-194260号公報

**【特許文献 28】**

特開平6-11890号公報

【特許文献29】

特開平6-222612号公報

【特許文献30】

特開平7-20654号公報

【特許文献31】

特開平9-185182号公報

【特許文献32】

特開平9-244295号公報

【特許文献33】

特開平9-319410号公報

【特許文献34】

特開平10-87837号公報

【特許文献35】

特開平10-90943号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決し、高速機での現像安定性及び耐久性に優れているトナーを提供することにある。

【0019】

また、本発明の目的は、低温定着性、耐オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【0020】

さらに、本発明の目的は、定着分離爪への汚染防止性に優れるトナーを提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも、結着樹脂及び着色剤を有するトナーにおいて、  
結着樹脂が、

①カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂、  
②カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル樹脂、  
③カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂の該カルボキシル基と該エポキシ基とを予め反応させたビニル樹脂、  
からなるグループより選択される1種以上のビニル樹脂と、  
脂肪族共役ジエン化合物をモノマー成分とする共重合体とを少なくとも含有することを特徴とする。

### 【0022】

#### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、少なくとも結着樹脂と着色剤を有するトナーにおいて、該結着樹脂が、①カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂、②カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂、③カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂の該カルボキシル基と該エポキシ基とを予め反応させたビニル樹脂、からなるグループより選択される1種以上のビニル樹脂と、脂肪族共役ジエン化合物をモノマー成分とする共重合体とを含有することにより、高速機において、優れた現像安定性及び耐久性を発現させることを見い出した。また、当該トナーは、低温定着性、耐オフセット性に優れ、定着分離爪への汚染防止性に優れる機能を発現する。

### 【0023】

さらに、本発明においては、トナーの樹脂成分中に特定量のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を有し、該THF不溶分中が特有の構成を有することにより、さらに上記の効果を向上させることができる。

### 【0024】

本発明のトナーは、トナー製造工程中の混練工程などで熱溶融混練され、結着樹脂が架橋反応を行う。その際、結着樹脂中のカルボキシル基ユニットとエポキシ基ユニットの架橋反応下において、脂肪族共役ジエン化合物をモノマーユニットとする共重合体（以下、「脂肪族共役ジエン共重合体」と記す）を共存させることにより、生成する架橋体の強靱性が増し、トナー自身を強靱化させることができる。即ち、上記架橋反応によって生成する架橋体の網目構造中に、脂肪族共

役ジエン共重合体を内包させることができるために、より空間体積の大きい広がりを持ち、反発弾性を有した架橋体が生成すると推測される。

#### 【0025】

このように、本発明では、空間体積に広がりを持ち、反発弾性に優れた架橋体を生成させることができるために、生成する架橋体の強靭性が増し、トナー自身を強靭化させることができるとなり、混練時における分子切断を抑制できる。また、高速機などに適用した場合、コピーボリュームが増加した際ににおいても、優れた現像安定性及び耐久性を達成できる。

#### 【0026】

また、本発明のトナーは、上記架橋反応により、トナーの樹脂成分中にTHF不溶分を0.1～60質量%含有することが好ましい。さらに好ましくは、5～50質量%、特に好ましくは10～45質量%である。THF不溶分が当該範囲内である場合に、より良好な低温定着性、耐オフセット、定着分離爪への汚染防止性が得られる。

#### 【0027】

また、本発明のトナーの樹脂成分のTHF不溶分は、該不溶分中のo-ジクロロベンゼン可溶分が、少なくとも上記脂肪族共役ジエン共重合体成分を含有することが好ましい。これは、生成した架橋体中に上記共重合体を内包させていることを意味し、このことにより、生成する架橋成分の伸張、緩和性を保持させ、混練時における分子切断を抑制し、さらに上記効果を向上させることができる。

#### 【0028】

本発明のトナーに含まれる架橋成分がo-ジクロロベンゼン可溶性を発現する理由として、該架橋成分は空間的に大きな分子構造を有するが、上記共重合体が内包されることにより、従来技術であるジビニルベンゼンや金属化合物を用いた架橋に比べ、見かけ上架橋密度が低く、また、架橋構造中にo-ジクロロベンゼンと同様のベンゼン環構造を有する架橋成分が生成されることにより相溶性が増し、発現されると推測される。

#### 【0029】

上記THF不溶分に含まれる脂肪族共役ジエン共重合体の存在は、溶解可能な

測定溶媒（o-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>）を用い、核磁気共鳴（NMR）測定を行うことにより確認することができる。即ち、<sup>1</sup>H-NMR測定により、ジエン化合物の不飽和結合に結合するプロトンに起因するシグナルが、5. 1 ppm付近に検出される。これらのシグナルの積分比と他のモノマー成分のシグナルの積分比を比較することにより、他のモノマー成分とのモル成分比を計算することができる。

### 【0030】

本発明のトナーは、酸価が0. 1～50 mg KOH/gであることが好ましく、さらに好ましくは0. 5～50 mg KOH/g、特に好ましくは0. 5～40 mg KOH/gである。本発明のトナーが、所望の酸価を有することにより、良好な現像安定性、耐久性、低温定着性、耐オフセット性及び定着分離爪の汚染防止性を達成できる。

### 【0031】

トナーの酸価が0. 1 mg KOH/g未満の場合、耐オフセット性が悪化する。また、定着部材に対しての汚染防止性も悪化する。50 mg KOH/gを超える場合には、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の負帯電性が強くなり、現像性が悪化する。

### 【0032】

また、本発明において、トナー中のTHF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が好ましくは1, 000～40, 000、さらに好ましくは2, 000～20, 000であり、特に好ましくは3, 000～15, 000であることがよく、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が好ましくは10, 000～10, 000, 000、さらに好ましくは20, 000～5, 000, 000、特に好ましくは30, 000～1, 000, 000である。

### 【0033】

本発明で用いられるトナーのTHF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、トナーが適正な帶電量及び強韌性を保持することが可能となり、良好な現像安定性、耐久性、低温定着性、耐オフセット性を達

成できる。

#### 【0034】

上記分子量分布において、数平均分子量が1,000未満の場合または重量平均分子量が10,000未満の場合は、トナーの溶融粘度が低下し、トナー粒子中における他の材料の分散性が悪化し、不均一な帯電分布になり、カブリ抑制等が悪化し、現像性、耐久性、耐オフセット性が悪化する。数平均分子量が40,000を超える場合または重量平均分子量が10,000,000を超える場合は、結着樹脂中の高分子量樹脂成分と低分子量樹脂成分との相溶性が悪化し、結着樹脂自体の成分分布が不均一になり、他の材料の分散性が悪化し、現像性、耐久性、定着性が悪化する。

#### 【0035】

さらに、本発明において、トナー中のT H F 可溶分のG P Cにより測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000の領域にメインピーク（M<sub>p</sub>）を持つことが好ましく、さらに好ましくは分子量5,000～20,000の領域にメインピークを持つ。

#### 【0036】

メインピークが分子量4,000未満に有る場合には、トナーの溶融粘度が低下し、トナー粒子中における材料の分散性が悪化し、不均一な帯電分布になり、カブリ等が悪化し、現像性、耐久性、耐オフセット性が悪化し、分子量が30,000を超える場合には、定着性が悪化する。

#### 【0037】

また、上記分子量分布において、分子量30,000以下のピーク面積が全体のピーク面積に対して、60～100%の割合であることが好ましい。分子量30,000以下のピーク面積が、上記範囲内である場合、トナー粒子中において、他の材料の良好な分散性が達成できる。一方、60%未満の場合、樹脂の溶融粘度が増加し、材料の分散性が悪化し、現像性、耐久性、定着性が悪化する。

#### 【0038】

本発明のトナーのガラス転移点（T<sub>g</sub>）は、50～70℃が好ましい。T<sub>g</sub>が50℃未満の場合は保存性が悪化し、70℃を超える場合には定着性が悪化する

。

### 【0039】

本発明のトナーは、接着樹脂として、

- ①カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂、
- ②カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂、
- ③カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂の該カルボキシル基と該エポキシ基とを予め反応させたビニル樹脂、からなるグループより選択される1種以上のビニル樹脂を少なくとも含有する。

### 【0040】

上記カルボキシル基含有ビニル樹脂を構成する、カルボキシル基ユニットを有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、チグリン酸及びアンゲリカ酸などのアクリル酸、これらの無水物及び $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和ジカルボン酸、そのモノエステル誘導体、無水物及び $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体などが挙げられる。

### 【0041】

このようなカルボキシル基ユニットを有するモノマーは単独、或いは混合して、他のビニル系モノマーと公知の重合方法によって共重合させることにより本発明にかかるビニル樹脂を得ることができる。

### 【0042】

カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価は、0.5~60mg KOH/gが好ましい。0.5mg KOH/g未満の場合には、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋成分が少なく、トナーの耐久性が発現されにくくなるが、このような場合には、エポキシ価の高いエポキシ基を有するビニル樹脂を用いることによりある程度補償を行うことができる。酸価が60mg KOH/gを超える場合には、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の接着樹脂の負帯電性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが増加する傾向がある

。

**【0043】**

カルボキシル基含有ビニル樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) は、40～70℃が好ましい。 $T_g$  が40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

**【0044】**

カルボキシル基含有ビニル樹脂において、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布における数平均分子量 ( $M_n$ ) は、良好な定着性や現像性を達成するために、1,000～40,000が好ましく、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、良好な耐オフセット性、耐ブロッキング性や耐久性を達成するために、10,000～10,000,000が好ましい。

**【0045】**

カルボキシル基含有ビニル樹脂は、低分子量樹脂成分と高分子量樹脂成分で構成させていることが望ましい。低分子量樹脂成分のピーク分子量 ( $M_{pL}$ ) は良好な定着性を達成するために、4,000～30,000が好ましく、高分子量樹脂成分のピーク分子量 ( $M_{pH}$ ) は、良好な耐オフセット性、耐ブロッキング性や耐久性を達成するために、100,000～1,000,000にあることが好ましい。

**【0046】**

高分子量樹脂成分の合成方法として本発明に用いることのできる重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

**【0047】**

このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合濃度が大きく、高重合度のものが得られる。さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であることから、ト

ナー用接着樹脂の製造方法として有利な点がある。

#### 【0048】

しかしながら、添加した乳化剤のために重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには溶液重合及び懸濁重合が好都合である。

#### 【0049】

懸濁重合においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下（好ましくは10～90質量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05～1質量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とする樹脂によって適宜選択される。

#### 【0050】

本発明において、カルボキシル基含有ビニル樹脂の高分子量樹脂成分の製造には、本発明の目的を達成するために、以下に例示する様な多官能性重合開始剤を単独で或いは単官能性重合開始剤と併用して用いることが好ましい。

#### 【0051】

多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシー-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、トリス(tert-ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリックアシッド-n-ブチルエステル、ジ-tert-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-tert-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2,2-ビス-(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-tert-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等

の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤；及びジアリルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート及びtert-ブチルパーオキシソプロピルフマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

#### 【0052】

これらのうち、より好ましいものは、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン及びtert-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

#### 【0053】

これらの多官能性重合開始剤は、トナー用接着樹脂として要求される種々の性能を満足するためには、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得るための分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

#### 【0054】

具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ジ(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルパーオキシクメン、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ及びジアゾ化合物等が挙げられる。

#### 【0055】

これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つためには、重合

工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

#### 【0056】

これらの重合開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.01～1.0質量部用いるのが好ましい。

#### 【0057】

また上記カルボキシル基含有ビニル樹脂は、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

#### 【0058】

芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、日本化薬社製の「MANDA」が挙げられる。

#### 【0059】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチ

ロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；が挙げられる。

#### 【0060】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量%に対して、0.01～10質量%、さらに好ましくは0.03～5質量%用いることができる。

#### 【0061】

これらの架橋性モノマーのうち、トナー用接着樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

#### 【0062】

カルボキシル基含有ビニル樹脂の低分子量樹脂成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剂量や反応温度を調整することで低分子量樹脂を温和な条件で容易に得ることができ、かかるビニル樹脂中の低分子量樹脂成分を得るには好ましい。

#### 【0063】

溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコールまたはベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエンまたはクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70～230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30～400質量部で行うのが好ましい。

#### 【0064】

さらに、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

### 【0065】

本発明で用いられるエポキシ基含有ビニル樹脂中のエポキシ基とは、酸素原子が同一分子内の2原子の炭素と結合している官能基のことであり、環状エーテル構造を有する。代表的な環状エーテル構造としては、3員環、4員環、5員環、6員環があるが、中でも3員環構造のものが好ましい。

### 【0066】

エポキシ基含有ビニル樹脂を構成するエポキシ基ユニットを有するモノマーとして以下のものが挙げられる。

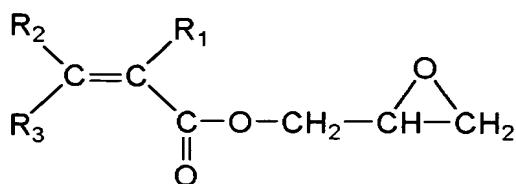
### 【0067】

アクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジル、アクリル酸 $\beta$ -メチルグリジル、メタクリル酸 $\beta$ -メチルグリジル、アリルグリジルエーテル、アリル $\beta$ -メチルグリジルエーテル等が挙げられる。また、下記一般式(1)で表されるグリジルモノマーが好ましく用いられる。

### 【0068】

#### 【化1】

一般式(1)



### 【0069】

[一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基及びアルコシカルボニル基を示す。]

### 【0070】

このようなエポキシ基ユニットを有するモノマーは単独、或いは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該エポキシ基含有ビニル樹脂を得ることができる。

### 【0071】

エポキシ基含有ビニル樹脂は、T H F可溶分のG P Cにより測定される分子量分布において、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が、好ましくは2, 000～100, 000、より好ましくは2, 000～50, 000、さらに好ましくは3, 000～40, 000であることが良い。重量平均分子量が2, 000未満の場合、結着樹脂中の架橋反応によって分子量が増大して混練工程によって分子の切断が多く、耐久性を悪化させる。重量平均分子量が100, 000を超える場合には、定着性に影響を及ぼす様になる。

### 【0072】

また、エポキシ価は0. 05～5. 0 eq／kgものが好ましい。エポキシ価が0. 05 eq／kg未満の場合、架橋反応が進行しにくく、高分子量樹脂成分やT H F不溶分の生成量が少なくなり、トナーの強韌性が小さくなる。5. 0 eq／kgを超える場合、架橋反応は起こりやすい反面、混練工程において分子切断が多く、他の材料の分散性が悪化する。

### 【0073】

本発明に用いられるエポキシ基含有ビニル樹脂は、カルボキシル基含有ビニル樹脂中のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が0. 01～10. 0当量、好ましくは0. 03～5. 0当量の混合比で用いられることが好ましい。

### 【0074】

エポキシ基が0. 01当量未満の場合、結着樹脂中において、架橋点が少なくなり、耐久性などの架橋反応による効果が発現しにくくなる。また、10当量を超えると、架橋反応は起こりやすくなる反面、過剰のT H F不溶分の生成などにより、分散性の悪化などが生じ、粉碎性の悪化、現像の安定性に問題が出てくる。

### 【0075】

また、前記②のカルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル樹脂は、前記したカルボキシル基ユニットを有するモノマーとエポキシ基ユニットを有するモノマーを混合し、他のビニルモノマーと公知の重合方法により共重合させることにより得られる。

**【0076】**

カルボキシル基及びエポキシ基を有するビニル樹脂において、T H F 可溶分の G P C により測定される分子量分布において、数平均分子量は、良好な現像性と耐久性を達成するため、10, 000～40, 000が好ましい。また、重量平均分子量は、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性を達成するため、10, 000～10, 000, 000が好ましい。

**【0077】**

カルボキシル基及びエポキシ基を有するビニル樹脂の酸価は、0. 5～60 mg KOH/g が好ましい。0. 5 mg KOH/g 未満の場合には、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋成分が少なく、トナーの耐久性が発現されにくくなるが、このような場合には、エポキシ価の高いカルボキシル基及びエポキシ基を有するビニル樹脂を用いることによりある程度補償を行うことができる。酸価が60 mg KOH/g を超える場合には、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが増加する傾向がある。

**【0078】**

カルボキシル基及びエポキシ基を有するビニル樹脂のガラス転移点 (Tg) は、40～70℃が好ましい。Tg が40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

**【0079】**

また、エポキシ価は0. 05～5. 0 eq/kg ものが好ましい。エポキシ価が0. 05 eq/kg 未満の場合、架橋反応が進行しにくく、高分子量樹脂成分やT H F 不溶分の生成量が少なくなり、トナーの強靭性が小さくなる。5. 0 eq/kg を超える場合、架橋反応は起こりやすい反面、混練工程において分子切断が多く、他の材料の分散性が悪化する。

**【0080】**

本発明に用いられるカルボキシル基及びエポキシ基を有するビニル樹脂は、該樹脂中のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が0. 01～10. 0 当量、好ましくは0. 03～5. 0 当量の混合比で用いられることが好ましい。

### 【0081】

エポキシ基が0.01当量未満の場合、結着樹脂中において、架橋点が少なくなり、耐久性などの架橋反応による効果が発現しにくくなる。また、10当量を超えると、架橋反応は起こりやすくなる反面、過剰のTHF不溶分の生成などにより、分散性の悪化などが生じ、粉碎性の悪化、現像の安定性に問題が出てくる。

### 【0082】

また、本発明においては、前記カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂を樹脂製造時において予め反応させたものを使用しても良い。反応手段としては、（1）カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂を溶液状態で混合し、反応釜内で熱を加えることにより架橋反応を起こさせる、または、（2）カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂をそれぞれ反応釜から取り出し、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドを行い、2軸押し出し機等で熱溶融混練することにより、架橋反応を起こさせたものを使用しても良い。

### 【0083】

上記のカルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂が反応したビニル樹脂を用いる場合、THF不溶分を0.1～60質量%含有することが好ましい。THF不溶分が上記範囲内である場合、製造工程中の混練工程において、樹脂自体が適度な溶融粘度を有することができるため、材料の均一な分散性を達成することができる。また、THF不溶分が60質量%を超える場合、樹脂自体の溶融粘度が大きくなり、材料の分散性を悪化させてしまう。

### 【0084】

カルボキシル基ユニットを有するモノマー及びエポキシ基ユニット有するモノマーと共に重合させるビニルモノマーとしては以下のものが挙げられる。

### 【0085】

例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-

-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンのようなスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのようなエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルのようなハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルのようなビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸（2-エチルヘキシル）、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルのような $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-1-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸ステアリル、アクリル酸（2-クロルエチル）、アクリル酸フェニルのようなアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンのようなビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンのようなN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのようなアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニルモノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

### 【0086】

これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分またはスチレン-アクリル系共重合体成分を65質量%以上含有することが定着性、混合性の点で好ましい。

### 【0087】

本発明のトナーは、さらに、少なくとも脂肪族共役ジエン共重合体を含有することを特徴とする。

### 【0088】

脂肪族共役ジエン共重合の添加量は、結着樹脂中に3～60質量%であることが好ましく、特に好ましくは5～50質量%である。該共重合体の添加量が3質量%未満の場合は、添加効果が発現しにくく、60質量%を超える場合は、結着樹脂の軟化点が高くなってしまい良好な定着性が得られない。

### 【0089】

該共重合体を構成する脂肪族共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペントジエン、2-メチル-1, 3-ペントジエン、2-エチル-1, 3-ペントジエン、3-メチル-1, 3-ペントジエン、4-メチル-1, 3-ペントジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 4-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、3, 4-ジエチル-1, 3-オクタジエン、1, 3-ノナジエン、2, 4-ノナジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ノナジエン及びこれらの誘導体が挙げられ、前記例示のビニルモノマーと一種または二種以上の組み合わせで共重合させることにより、脂肪族共役ジエン共重合体を得ることができる。中でも、ビニルモノマーとしてはスチレンまたはスチレン誘導体、脂肪族共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペントジエンの組み合わせで共重合させが好ましい。

### 【0090】

また、スチレンまたはスチレン誘導体／脂肪族共役ジエン化合物が、質量比で65／35～98／2の割合で共重合させることが好ましい。

### 【0091】

これは、当該共重合体中のスチレンまたはスチレン誘導体が65質量%未満の場合、該共重合体のガラス転移点が低くなることにより、保存性が悪化し好ましくない。また、98質量%を超える場合には、ガラス転移点が高くなることにより、定着性が悪化し、好ましくない。

### 【0092】

また、該共重合体のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が好ましくは1,000~100,000、さらに好ましくは2,000~50,000であり、特に好ましくは3,000~30,000であることがよく、重量平均分子量( $M_w$ )が好ましくは10,000~1,000,000、さらに好ましくは20,000~500,000、特に好ましくは30,000~400,000であることが良い。

### 【0093】

本発明で用いられる該共重合体のTHF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、トナーが適正な帶電量及び強靭性を保持することが可能となり、良好な現像安定性、耐久性、低温定着性、耐オフセット性を達成できる。

### 【0094】

数平均分子量が1,000未満の場合または重量平均分子量が10,000未満の場合は、トナーの溶融粘度が低下し、トナー粒子中における他の材料の分散性が悪化し、不均一な帶電分布になり、カブリ抑制等が悪化し、現像性、耐久性、耐オフセット性が悪化する。数平均分子量が100,000を超える場合または重量平均分子量が1,000,000を超える場合は、他の結着樹脂成分との相溶性が悪化し、結着樹脂自体の成分分布が不均一になり、他の材料の分散性が悪化し、現像性、耐久性、定着性が悪化する。

### 【0095】

本発明で用いられる該共重合体は、THF不溶分を50質量%未満含有することが好ましい。THF不溶分が、上記範囲内である場合、良好な低温定着性、耐オフセット、定着部材への汚染防止性に優れる。

**【0096】**

T H F不溶分が50質量%を超える場合には、トナー中のT H F不溶分が増加することにより、定着性が悪化する。また、本発明の架橋成分中の該共重合体の内包化が困難になり現像性、耐久性が悪化する。

**【0097】**

本発明で用いられる脂肪族共役ジエン共重合体の合成法としては、公知の溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法が挙げられるが、中でも、溶液重合法、乳化重合法で共重合させることが好ましい。

**【0098】**

溶液重合法においては、重合溶媒としては、イソオクタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シス-2-ブテン等の公知の溶媒が使用でき、重合触媒としては、Ti系、Ni系、Li系、Co系が主に使用される。

**【0099】**

乳化重合法においては、水、モノマー、乳化剤、電解質、重合開始剤、還元剤、キレート化剤、賦活剤、連鎖移動剤等の添加剤を用い、乳化状態において、0～100℃の温度範囲で重合反応が行われ、共重合体を含んだラテックスを得ることができる。

**【0100】**

乳化剤としては、脂肪酸石鹼、ロジン酸石鹼などの石鹼類が使用できる。具体的には、脂肪酸石鹼は、炭素数12～18個の長鎖状脂肪酸カルボン酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など及びこれらの混合脂肪族カルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩が主成分である。また、ロジン酸石鹼はガムロジン、ウッドロジン、またはトール油ロジンなどの天然ロジンを不均化または水添したもののナトリウム塩またはカリウム塩が主成分である。これらの天然ロジンは、アビエチン酸、レボピマル酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸及びネオアビエチン酸が主成分である。また、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム及び高級アルコールモノ硫酸エステルのナトリウム塩などが用いられる。乳

化剤の添加量は、モノマー100質量部に対して、0.1～10質量部で使用されることが好ましい。

### 【0101】

電解質としては、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸四カリウム、リン酸三ナトリウムとリン酸三カリウム、リン酸水素二カリウムとリン酸水素二ナトリウム、炭酸カリウムと炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウムと炭酸水素ナトリウム及び亜硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムが用いられる。電解質の添加量は、反応条件下におけるpH調整に応じて、適時変化させることができる。

### 【0102】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；2,2'－アゾビス(イソブチロニトリル)及び4,4'－アゾビス(4-シアノバレリン酸)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド及びメチルエチルケトンパーオキサイドなどの有機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド及びシクロヘキシリルベンゼンハイドロパーオキサイドなどの有機ハイドロパーオキサイドと還元剤との組み合わせからなるレドックス系の開始剤がある。還元剤としては、蟻酸、クエン酸、メタケイ酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジニトロ四酢酸またはこれらのナトリウム塩またはカリウム塩と鉄、銅またはクロムなどの重金属とのキレート剤、硫酸第一鉄またはピロリン酸第一鉄などが挙げられる。

### 【0103】

賦活剤としては、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシリ酸ナトリウム及び還元糖類(デキストローズ、フラクトース等)が用いられる。

### 【0104】

連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、tert-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類

；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジテンペ恩、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、(2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50質量%以上のものが好ましい)、2, 5-ジヒドロフラン、3, 6-ジヒドロ-2H-ピン、フタラン、1, 2-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどが用いられる。

#### 【0105】

重合開始剤、賦活剤、連鎖移動剤のこれらの添加量は、モノマー100質量部に対して、0.001~5質量部で使用される。この範囲が、得られる共重合体の分子量を調整することができ好ましい。

#### 【0106】

重合停止剤としては、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルヒドロキシリアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、ヒドロキシジメチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジエチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、ハイドロキノン誘導体及びカテコール誘導体などが挙げられる。重合停止剤の添加量としては、モノマー100質量部に対して、0.1~10質量部で使用される。

#### 【0107】

重合反応後得られたラテックスを予め、アルカリ処理をし、凝固剤を用い凝固させ、分離、水洗、脱水、乾燥させることにより共重合体を得ることができる。

#### 【0108】

凝固剤としては、酸／金属塩が使用できる。酸としては、硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸、蟻酸などの有機酸が挙げられ、その他、高分子凝集剤なども併用で

きる。金属塩としては、これらの酸の金属塩が使用できる。上記金属塩としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。高分子凝集剤としては、ポリアミン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、第4級アンモニウム塩、イミダゾリン誘導体、キトサン等が用いられる。

#### 【0109】

用いられる添加量は、ラテックス（固体分15～30%）100質量部に対して、酸は0.1～20質量部、アルカリ金属塩は1～30質量部、高分子凝集剤は0.01～5質量部で使用される。

#### 【0110】

得られた共重合体は、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、劣化防止剤、軟化剤等を添加し、加硫させることにより、分子間での架橋反応させ、共重合体を強靱にし、伸張性、緩和性を保持させることができる。

#### 【0111】

加硫剤としては、粉末イオウ、イオウ華、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウが、共重合体100質量部に対して0.1～20質量部の範囲で使用される。また、下記の加硫促進剤、加硫促進助剤との併用により、加硫を行う。

#### 【0112】

加硫促進剤としては、ジエチルジチオカルバミド亜鉛、4,4'-ジチオジモルホリン、N,N-ジメチル-S-tert-ブチルスルフェニルジチオカルバメート、テトラメチルチウラムジスルフィド、2,2'-ジベンゾチアジルジスルフィド、ブチルアルデヒドアニリンメルカプトベンゾチアゾール、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が用いられる。加硫促進助剤としては、亜鉛華、酸化マグネシウム、ステアリン酸等が用いられる。加硫促進剤と加硫促進助剤は、併用される場合が多く、加硫促進剤用の添加量は、共重合体100質量部に対して、0.1～20

質量部で使用される。

#### 【0113】

劣化防止剤としては、モノフェノール、ビスフェノール、ポリフェノール、ハイドロキノン誘導体、亜リン酸塩またはエステル、リン酸エステルブレンド、チオエステル、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、その他のジアリールアミン誘導体、p-フェニレンジアミン、キノリン、ブレンドしたアミンである。該劣化防止剤は、共重合体100質量部に対して、0.1～5質量部で使用される。

#### 【0114】

軟化剤としては、アスファルト、飽和・不飽和炭化水素などの芳香族抽出油、窒素ベースを含んだ石油軟化剤、コールタール、クマロン-インデン樹脂、ジブチルフタレート、トリクロレジルホスフェート等が用いられる。該軟化剤は、共重合体100質量部に対して、0.1～20質量部で使用される。

#### 【0115】

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、その他下記の重合体を添加することも可能である。

#### 【0116】

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

**【0117】**

本発明のトナーには、荷電制御剤を含有させて、正帯電性または負帯電性を制御することが好ましい。

**【0118】**

トナーを正帯電性に制御するものとして下記の物質がある。

**【0119】**

例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルфон酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物がある。これらを単独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、イミダゾール化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

**【0120】**

また、トナーを負帯電性に制御するものとして下記の物質がある。

**【0121】**

例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸金属錯体、芳香族ジカルボン酸金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

**【0122】**

荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

#### 【0123】

本発明においては、トナーに離型性を与えるために次のようなワックス類を含有させることが好ましい。融点(m.p.)が70～165℃で、160℃における溶融粘度が1000mPa・s以下のワックスであり、その具体例としてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス、モンタンワックスや、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセンのような直鎖の $\alpha$ -オレフィン及び分枝部分が末端にあるような分枝 $\alpha$ -オレフィン及びこれらの不飽和基の位置の異なるオレフィンの単独重合体もしくはこれらの共重合体等が挙げられる。その他、アルコールワックス、脂肪酸ワックス、エステルワックス、天然ワックスも用いられる。

#### 【0124】

さらに、ビニル系モノマーによりブロック共重合体としたり、グラフト変性などを施した変性ワックス、また、酸化処理を施した酸化ワックスでも良い。

#### 【0125】

これらのワックスは、トナー製造に際し、予め樹脂成分中に添加・混合しておくこともできる。その場合は、樹脂成分の調製時に、ワックスと高分子量樹脂成分とを溶剤に予備溶解した後、低分子量樹脂成分溶液と混合する方法が好ましい。これによりミクロな領域での相分離が緩和され、高分子量樹脂成分の再凝集が制御され、低分子量樹脂成分との良好な分散状態も得られる。

#### 【0126】

また、上記ワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.1～20質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。尚、2種類以上のワックスを併用して添加しても良い。

### 【0127】

これらのワックスを添加したトナーは、示差走査熱量計（DSC）により測定される吸熱曲線において、70～140℃の領域に最大ピークを有することが好ましい。当該範囲に最大ピークを有する場合、定着性、耐オフセット性が良好である。最大ピークが70℃未満の場合、ワックスの可塑効果のために、トナー自身の保存性が悪化する。140℃を超える場合には、定着性が悪化する。

### 【0128】

本発明のトナーに使用できる着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が挙げられる。例えば、顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

### 【0129】

本発明のトナーにおいては、着色剤として磁性酸化鉄を用い、磁性トナーとしても使用することができる。

### 【0130】

また、磁性酸化鉄の個数平均粒径としては、0.05～1.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは0.1～0.6 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1～0.4 $\mu\text{m}$ である。

### 【0131】

磁性酸化鉄の個数平均粒径の測定方法は、電子顕微鏡H-700H（日立製作所製）を用いて、磁性酸化鉄を50,000倍で撮影し、焼き付け倍率2倍として、最終倍率100,000倍とする。これにより、0.03 $\mu\text{m}$ 以上の粒子100個をランダムに選び出して、各粒子の最大長（ $\mu\text{m}$ ）を計測し、その平均を

もって個数平均粒径とする。

#### 【0132】

本発明においてトナーに含有させる磁性酸化鉄の量は、結着樹脂100質量部に対して10～200質量部、好ましくは20～170質量部、さらに好ましくは30～150質量部が好ましい。

#### 【0133】

本発明のトナーにおいては、帶電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

#### 【0134】

本発明に用いられるシリカ微粉末は、窒素吸着によるBET法による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.01～8質量部、好ましくは0.1～5質量部使用するのが良い。

#### 【0135】

また、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帶電性コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシラン化合物、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

#### 【0136】

本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。

#### 【0137】

例えば、帶電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

#### 【0138】

例えば滑剤としては、ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロ

ンチウム粉末等が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等が挙げられる。またさらに、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

### 【0139】

本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、着色剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、さらに必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

### 【0140】

例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパー ミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピン ミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボ一社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オーミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシャー、マイクロンクラッシャファイア、スペディッククラシファイア（セイシン企業社製）；ターボ

クラッシファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（槇野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

#### 【0141】

以下に、本発明に係る物性の測定方法を示す。

#### 【0142】

##### <THF不溶分の測定>

トナーを1.0～2.0gを秤量し( $W_1$ g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製No.86R)を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する( $W_2$ g)。トナー中の焼却残灰分の重さを求める( $W_3$ g)。

#### 【0143】

焼却残灰分は以下の手順で求める。予め精秤した30mlの磁性るつぼに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の質量( $W_a$ g)を精秤する。るつぼを電気炉に入れ約900℃で約3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケータ中に1時間以上放冷し、るつぼの質量を精秤する。ここから、焼却残灰分( $W_b$ g)を求める。

#### 【0144】

$$(W_b/W_a) \times 100 = \text{焼却残灰分含有率 (質量\%)}$$

この含有率から試料中の焼却残灰分の質量( $W_3$ g)が求められる。

#### 【0145】

トナーのTHF不溶分は下記式から求められる。

## 【0146】

$$\text{THF不溶分} = [ \{ W_1 - (W_3 + W_2) \} / (W_1 - W_3) ] \times 100 (\%)$$

## 【0147】

尚、結着樹脂等の樹脂以外の成分を含まない試料の THF 不溶分の測定は、所定量 ( $W_1$  g) を秤量した樹脂を上記と同様の工程で THF 可溶分 ( $W_2$  g) を求め、下記の式より求められる。

## 【0148】

$$\text{THF不溶分} = \{ (W_1 - W_2) / W_1 \} \times 100 (\%)$$

## 【0149】

< THF 不溶分中の o-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub> 可溶分の NMR (測定核磁気共鳴) 測定 >

トナーに磁性体が含有されている場合は、以下の操作を行い、磁性体を分離する。先ず室温で、上記 THF 不溶分の測定で得られる THF 不溶分 10 g を、100 ml の濃塩酸 (約 12 M) に添加して、70 時間攪拌して、トナーに含有される磁性体を溶解する。次に、濾液が弱酸性 (pH = 約 5) になるまで濾過洗浄を行う。得られた樹脂組成物を 50 °C で 24 時間真空乾燥させ、測定試料とする。この測定試料約 50 mg を φ 5 mm のサンプルチューブに入れ、溶媒としては、o-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub> を添加し、溶解させ、測定試料とする。測定条件を以下に示す。

測定装置：FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400 MHz

パルス条件：6. 9 μ s

データポイント：32768

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：16 回

測定温度：25 °C

## 【0150】

< GPC による分子量分布の測定 >

40 °C のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラム

に、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは、昭和电工社製の分子量が10<sup>2</sup>～10<sup>7</sup>程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。尚、カラムとしては、市販のポリスチレンジエルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和电工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSKgel G1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)、TSKguard columnの組み合わせを挙げることができる。

### 【0151】

また、試料は以下の様にして作製する。

### 【0152】

試料(トナー、樹脂)をTHF中に入れ、数時間後放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ(試料の合一体が無くなるまで)、さらに12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター[ポアサイズ0.2～0.5μm、例えば東ソー社製「マイショリディスクH-25-2」などが使用できる。]を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるよう調整する。

### 【0153】

<酸価(JIS酸価)の測定>

基本操作はJIS K-0070に準ずる。

(1) 試料は予めトナー及び結着樹脂のTHF不溶分を除去して使用するか、上記のTHF不溶分の測定で得られるソックスレー抽出器によるTHF溶媒によつ

て抽出されたT H F 可溶分を試料として使用する。試料の粉碎品0. 5～2. 0 g を精秤し、可溶成分の重さをW g とする。

(2) 300 ml のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール(4/1 : v / v) の混合液150 ml を加え溶解する。

(3) 0. 1 mol/l のKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する〔例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置A T - 400 (win workstation) とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。〕。

(4) この時のKOH溶液の使用量をS ml とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB ml とする。

(5) 次式により酸価を計算する。f はKOHのファクターである。

#### 【0154】

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

#### 【0155】

##### 〈ガラス転移点の測定〉

ガラス転移点(Tg) は、示差走査熱量計(DSC測定装置)、DCS-7(パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

#### 【0156】

測定試料は5～20 mg、好ましくは10 mgを精密に秤量する。それをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30～200°Cの間で、昇温速度10°C/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40°C～100°Cの範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、当該試料のガラス転移点Tgとする。

#### 【0157】

##### 〈エポキシ価の測定〉

基本操作はJIS K-7236に準ずる。

(1) 試料を0.5～2.0 gを精秤し、その重さをW g とする。

(2) 300mlのビーカーに試料を入れ、クロロホルム10ml及び酢酸20mlに溶解する。

### 【0158】

この溶液に、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液10mlを加える。0.1mol/lの過塩素酸酢酸溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。〔例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(windows workstation)とABP-410電動ビュレットを用い、自動滴定が利用できる。〕。この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をSm1とし、同時にブランクを測定し、この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をBmlとする。

### 【0159】

次式によりエポキシ価を計算する。fは過塩素酸酢酸溶液のファクターである。

### 【0160】

$$\text{エポキシ価 (eq/kg)} = \{0.1 \times f \times (S - B)\} / W$$

### 【0161】

以下に本発明の実施態様を示す。

### 【0162】

#### 〔実施態様1〕

少なくとも、結着樹脂及び着色剤を有するトナーにおいて、該結着樹脂が、

- ①カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂、
- ②カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル樹脂、
- ③カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂の該カルボキシル基と該エポキシ基とを予め反応させたビニル樹脂、

からなるグループより選択される1種以上のビニル樹脂と、脂肪族共役ジエン化合物をモノマー成分とする共重合体とを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

### 【0163】

#### 〔実施態様2〕

実施態様 1において、トナーの樹脂成分が、T H F 不溶分を 0. 1～6 0 質量% 含有し、該 T H F 不溶分中の o-ジクロロベンゼン可溶分において、少なくとも脂肪族共役ジエン化合物をモノマーユニットとする共重合体成分を含有する。

#### 【0164】

##### 〔実施態様 3〕

実施態様 1 または 2において、トナーの酸価が 0. 1～5 0 m g K O H / g である。

#### 【0165】

##### 〔実施態様 4〕

実施態様 1～3 のいずれかにおいて、トナー中の T H F 可溶分の G P C により測定される分子量分布において、分子量 4, 0 0 0～3 0, 0 0 0 の領域に少なくとも一つのメインピークを有する。

#### 【0166】

##### 〔実施態様 5〕

実施態様 4において、分子量 3 0, 0 0 0 以下のピーク面積が全体のピーク面積に対して 6 0～1 0 0 % である。

#### 【0167】

##### 〔実施態様 6〕

実施態様 1～5 のいずれかにおいて、脂肪族共役ジエン化合物をモノマーユニットとする共重合体が、スチレンまたはスチレン誘導体と脂肪族共役ジエン化合物とが共重合した重合体である。

#### 【0168】

##### 〔実施態様 7〕

実施態様 6において、スチレンまたはスチレン誘導体と脂肪族共役ジエン化合物の共重合体が、スチレンまたはスチレン誘導体／脂肪族共役ジエン化合物 = 6 5 / 3 5～9 8 / 2 の質量比で共重合した重合体である。

#### 【0169】

##### 〔実施態様 8〕

実施態様 1～7 のいずれかにおいて、トナーが、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し

てワックスを 0. 1 ~ 2 0 質量部含有している。

### 【0170】

#### 〔実施態様 9〕

実施態様 1 ~ 8 のいずれかにおいて、トナーの示差走査熱量計 (DSC) により測定される吸熱曲線において、70 ~ 140°C の領域に最大ピークを有する。

### 【0171】

#### 〔実施態様 10〕

実施態様 1 ~ 9 のいずれかにおいて、着色剤が磁性酸化鉄である。

### 【0172】

#### 〔実施態様 11〕

実施態様 10 において、結着樹脂 100 質量部に対して磁性酸化鉄が 10 ~ 200 質量部含有されている。

### 【0173】

#### 【実施例】

以下、具体的実施例をもって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0174】

#### ＜高分子量樹脂成分の製造例 A-1＞

・スチレン	80. 3 質量部
・アクリル酸 n-ブチル	16. 5 質量部
・メタクリル酸	3. 2 質量部
・2, 2-ビス(4, 4-ジテルト-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン	0. 8 質量部

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン 200 質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し 120°C に昇温させた後 4 時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂を A-1 とする。

### 【0175】

#### ＜高分子量樹脂成分の製造例 A-2＞

製造例A-1において、

- ・スチレン 82.7 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 16.9 質量部
- ・アクリル酸 0.4 質量部
- ・2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン 0.8 質量部

にえた以外は製造例A-1と同様に樹脂A-2を得た。

### 【0176】

<高分子量樹脂成分の製造例A-3>

製造例A-1において、

- ・スチレン 79.8 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 16.4 質量部
- ・メタクリル酸 2.8 質量部
- ・メタクリル酸グリシル 1.0 質量部
- ・2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン 0.8 質量部

にえた以外は製造例A-1と同様に樹脂A-3を得た。

### 【0177】

<高分子量樹脂成分の製造例A-4>

製造例A-1において、

- ・スチレン 77.2 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 15.8 質量部
- ・アクリル酸 7 質量部
- ・2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン 0.8 質量部

にえた以外は製造例A-1と同様に樹脂A-4を得た。

### 【0178】

<高分子量樹脂成分の製造例A-5>

製造例A-1において、

- ・スチレン 8.3 質量部
- ・アクリル酸 n-ブチル 1.7 質量部
- ・2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル) ブロパン 0.8 質量部

にえた以外は製造例A-1と同様に樹脂A-5を得た。

### 【0179】

<高分子量樹脂成分の製造例A-6>

製造例A-1において、

- ・スチレン 7.5.5 質量部
- ・アクリル酸 n-ブチル 1.5.5 質量部
- ・アクリル酸 9 質量部
- ・2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル) ブロパン 0.8 質量部

にえた以外は製造例A-1と同様に樹脂A-6を得た。

### 【0180】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例B-1>

- ・樹脂A-1 3.0 質量部
- ・スチレン 5.7.5 質量部
- ・アクリル酸 n-ブチル 1.1.8 質量部
- ・メタクリル酸 0.7 質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.4 質量部

上記原材料をキシレン200質量部中に4時間かけて滴下した。さらに、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた樹脂をB-1とする。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0181】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例B-2>

製造例B-1において、

- ・樹脂A-2 3.0 質量部
- ・スチレン 5.8.1 質量部

- ・アクリル酸n-ブチル 11.9 質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.4 質量部

にえた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-2を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0182】

<カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル樹脂の製造例B-3>

製造例B-1において、

- ・樹脂A-3 30 質量部
- ・スチレン 58.1 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 11.9 質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.4 質量部

にえた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-3を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0183】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例B-4>

製造例B-1において、

- ・高分子量樹脂成分樹脂A-4 30 質量部
- ・スチレン 54.8 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 11.2 質量部
- ・アクリル酸 4 質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.4 質量部

にえた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-4を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0184】

<カルボキシル基非含有ビニル樹脂の製造例B-5>

製造例B-1において、

- ・樹脂A-5 50 質量部
- ・スチレン 41.5 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 8.5 質量部

・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1. 0 質量部

に変えた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-5を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0185】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例B-6>

製造例B-1において、

・樹脂A-6	30 質量部
・スチレン	57.8 質量部
・アクリル酸n-ブチル	11.2 質量部
・アクリル酸	4.0 質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	1.4 質量部

に変えた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-6を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0186】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例B-7>

製造例B-1において、

・樹脂A-2	50 質量部
・スチレン	41.5 質量部
・アクリル酸n-ブチル	8.5 質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	1.0 質量部

に変えた以外は製造例B-1と同様に樹脂B-7を得た。樹脂物性を表1にまとめる。

### 【0187】

【表1】

樹脂No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
酸価(Av) [mgKOH/g]	10.8	0.9	5.5	47.6	0	52.3	1.6
ガラス転移点(Tg) [°C]	62.8	61.1	61.2	62.7	60.0	66.0	60.2
数平均分子量(Mn)	7000	7000	7000	8000	7000	8000	
重量平均分子量(Mw)	15万	15万	15万	20万	15万	20万	
低分子量樹脂成分のピーカ分子量(MpL)	1.2万						
高分子量樹脂成分のピーカ分子量(MpH)	30万						

## 【0188】

&lt;エポキシ基含有ビニル樹脂の製造例C-1&gt;

- ・スチレン 82.2質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 16.8質量部
- ・メタクリル酸グリシジル 1質量部

・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5 質量部

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し、120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このように得られた樹脂をC-1とする。得られた樹脂C-1の樹脂物性は、数平均分子量(Mn) = 6,000、重量平均分子量(Mw) = 15,000、ピーク分子量(Mp) = 12,000、エポキシ価=0.07eq/kgであった。

### 【0189】

<エポキシ基含有ビニル樹脂の製造例C-2>

製造例C-1において、

・スチレン	74.7 質量部
・アクリル酸n-ブチル	15.3 質量部
・メタクリル酸グリシル	10 質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	5 質量部

に変えた以外は製造例C-1と同様に樹脂C-2を得た。得られた樹脂C-2の樹脂物性は、Mn = 6,000、Mw = 15,000、Mp = 12,000、エポキシ価 = 0.7eq/kgであった。

### 【0190】

<脂肪族共役ジエン共重合体の製造例D-1>

・スチレン	85 質量部
・1,3-ブタジエン	15 質量部
・ロジン酸カリウム	2 質量部
・脂肪酸カリウム	2 質量部
・ピロリン酸四カリウム	0.3 質量部
・パラメンタンハイドロパーオキサイド	0.1 質量部
・エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.03 質量部
・硫酸第一鉄	0.01 質量部
・ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.1 質量部
・tert-ドデシルメルカプタン	0.25 質量部

上記各成分を、水200質量部に添加し、反応温度5℃で重合反応を開始した。重合率60%で、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.2質量部を添加し、重合を停止させた。その後、残存するモノマーを加熱することにより除去し、ラテックスを得た。得られたラテックスをアルカリ処理し、ラテックス100質量部に対して、1%硫酸アルミニ水溶液400質量部添加し、凝固した重合体を、分離、水洗、脱水、乾燥させることにより共重合体(a)を得た。得られた共重合体(a)を100質量部に対して、下記に示す組成で添加剤を添加し、加圧プレス法で、160℃、20分加熱することにより、共重合体D-1を得た。

### 【0191】

・共重合体(a)	100質量部
・酸化亜鉛	3質量部
・ステアリン酸	2質量部
・硫黄	1.5質量部
・N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド	1.2質量部
得られた共重合体D-1の数平均分子量(Mn) = 7,000、重量平均分子量(Mw) = 250,000、ピーク分子量(Mp) = 20,000であった。 THF不溶分は3%であった。	

### 【0192】

＜脂肪族共役ジエン共重合体の製造例D-2＞

製造例D-1において、添加剤の種、量、製造条件を変えることにより、下記物性の共重合体D-2を得た。共重合体D-2は、Mn = 14,000、Mw = 50,000、Mp = 20,000、THF不溶分 = 2%であった。

### 【0193】

〔実施例1〕

製造例B-1で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂95質量部及び製造例C-1で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂の5質量部用い、ヘンシェルミキサーにて混合後、二軸混練押し出し器にて160℃で混練し架橋反応させ、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。生成した結着樹脂1のTHF不溶分は3%であった。

・結着樹脂1	80質量部
--------	-------

・共重合体D-1	20 質量部
・磁性酸化鉄	90 質量部
・フィッシャートロプシュワックス	2 質量部
・パラフィンワックス	4 質量部
・トリフェニルメタンレーキ顔料	2 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、130℃に設定した二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られていた微粉碎物をさらに風力分級機で分級し、重量平均径7.5 μmの分級微粉体（トナー粒子）を得た。

#### 【0194】

得られた分級微粉体100質量部に、乾式法で製造されたシリカ微粉体（BET比表面積=130 m<sup>2</sup>/g）100質量部あたりアミノ変性シリコーンオイル（アミン当量=830、25℃における粘度=70 mm<sup>2</sup>/s）17質量部で処理した疎水性シリカ0.8質量部、チタン酸ストロンチウム3.0質量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き150 μmのメッシュで篩い、トナー1を得た。トナー物性を表2にまとめた。また、トナー1の樹脂成分中のTHF不溶分の<sup>1</sup>H-NMR測定より得られる測定チャートを図1に示す。ジエン化合物の不飽和結合に結合するプロトンに起因するシグナルが、5.1 ppm付近に観測された。また、スチレンのベンゼン環に結合するプロトンに起因するシグナルが、6.6 ppmから7.2 ppm付近に確認され、スチレン起因のプロトン積分値とジエン化合物起因のプロトン積分値の比は、1/44.6=0.022であった。

#### 【0195】

得られたトナー1について、次に示す各評価試験を行った。

#### 【0196】

##### <画像評価試験>

市販の複写機IR-8500（キヤノン社製）を用い、常温／常湿環境下（N/N: 23℃/60%RH）において、印字比率4%のテストチャートを用いて

、100,000枚連続複写し、常温低湿環境下（N/L：23℃/5%RH）及び高温高湿環境下（H/H：32.5℃/80%RH）の各環境下において、印字比率4%のテストチャートを用いて、それぞれ、50,000枚連続複写を行い、画像濃度、カブリなどの画像評価及び定着分離爪の汚染評価を行った。

### 【0197】

画像濃度は、「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて測定した。カブリは、「反射濃度計」（東京電色技術センター社製）を用いて、転写紙の反射濃度とベタ白をコピーした後の転写紙の反射濃度を測定し、その差分をカブリ値とした。

### 【0198】

定着分離爪の汚染評価は、常温／常湿環境下において、印字比率4%のテストチャートを用いて、100,000枚連続複写したのち、定着分離爪の汚染性を目視し、汚染レベルを評価基準に基づき評価した。

定着分離爪の汚染レベルランク

- A：全く発生しない。
- B：発生するが実用上問題ない。
- C：汚染による分離不良が発生することがある。
- D：汚染に伴う画像不良がでる。

### 【0199】

これらの画像評価結果及び汚染評価を表3にまとめた。

### 【0200】

＜低温定着性評価試験＞

市販の複写機IR-8500（キヤノン社製）の定着器を複写機外でも動作し、定着温度の任意設定を可能にし、プロセススピードを500mm/secとなるように改造した外部定着器を用い、80g/m<sup>2</sup>紙を用いた未定着画像を通紙することにより定着性を評価した。140～190℃の温度範囲で5℃おきに温調して、各々の温度で未定着画像の定着を行い、得られた画像を4.9kPaの加重をかけたシルボン紙で往復5回摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下になる点を定着開始温度とした。この温度が低いほど低温定着性に優れてい

る。尚、評価環境は常温常湿（23℃／60%RH）とした。

#### 【0201】

##### <耐オフセット性評価試験>

上記外部定着器のプロセススピードを50mm/secとなるように改造し、50g/m<sup>2</sup>紙を用いた未定着画像を通紙することにより定着性を評価した。190～240℃の温度範囲で5℃おきに温調して、オフセットの様子を観察し、オフセット発生温度を測定した。尚、評価環境は常温常湿（23℃／60%RH）とした。

#### 【0202】

これらの画像評価結果を表3にまとめた。

#### 【0203】

##### 〔実施例2〕

製造例B-2で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂90質量部と、製造例C-2で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂10質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて180℃で混練し架橋反応させ、結着樹脂2を得た。得られた結着樹脂2のTHF不溶分は20%であった。

#### 【0204】

結着樹脂1を結着樹脂2に変更する以外は実施例1と同様にしてトナー2を得た。このトナー2について、実施例1と同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

#### 【0205】

##### 〔実施例3〕

製造例B-3で得られたカルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂95質量部と、製造例C-1で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂5質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて160℃で混練し架橋反応させ、冷却粉碎し、結着樹脂3を得た。得られた結着樹脂3のTHF不溶分は1%であった。

#### 【0206】

結着樹脂1を結着樹脂3に変更する以外は実施例1と同様にしてトナー3を得

た。このトナー3について、実施例1と同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

#### 【0207】

##### 〔実施例4〕

製造例B-4で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂95質量部と、製造例C-1で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂5質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、170℃で混練し架橋反応させ、冷却粉碎し、結着樹脂4を得た。得られた結着樹脂4のTHF不溶分は25%であった。

#### 【0208】

結着樹脂1を結着樹脂4に変更する以外は実施例1と同様にしてトナー4を得た。このトナー4について、実施例4と同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

#### 【0209】

##### 〔比較例1〕

製造例B-5で得られたカルボキシル基非含有ビニル樹脂90質量部と、製造例C-1で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂10質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて180℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂5を得た。得られた結着樹脂5のTHF不溶分は0%であった。

#### 【0210】

結着樹脂1を結着樹脂5に変更する以外は同様にしてトナー5を得た。このトナー5について、実施例1と同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

#### 【0211】

##### 〔実施例5〕

製造例B-6で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂98質量部と、製造例C-2で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂2質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、200℃で混練し架橋反応させ、冷却粉碎し、結着樹脂6を得た。得られた結着樹脂6のTHF不溶分は15%であった。

#### 【0212】

結着樹脂 1 を結着樹脂 6 に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 6 を得た。このトナー 6 について、実施例 1 と同様の評価を行った。トナー物性については表 2 に、評価結果を表 3 にまとめた。

### 【0213】

#### 〔実施例 6〕

製造例 B-7 で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂 90 質量部と、製造例 C-2 で得られたエポキシ基含有ビニル樹脂 10 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、200℃で混練し架橋反応させ、冷却粉碎し、結着樹脂 7 を得た。得られた結着樹脂 7 の THF 不溶分は 15 % であった。

### 【0214】

結着樹脂 1 を結着樹脂 7 に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 7 を得た。このトナー 7 について、実施例 1 と同様の評価を行った。トナー物性については表 2 に、評価結果を表 3 にまとめた。

### 【0215】

#### 〔比較例 2〕

製造例 B-1 で得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂 100 質量部を二軸押し出し機にて、180℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂 8 を得た。得られた結着樹脂 8 の THF 不溶分は 0 % であった。

### 【0216】

結着樹脂 1 を結着樹脂 8 に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 8 を得た。このトナー 8 について、実施例 1 と同様の評価を行った。トナー物性については表 2 に、評価結果を表 3 にまとめた。

### 【0217】

#### 〔実施例 7〕

共重合体 D-1 を共重合体 D-2 に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 9 を得た。このトナー 9 について、実施例 1 と同様の評価を行った。トナー物性については表 2 に、評価結果を表 3 にまとめた。

### 【0218】

#### 〔比較例 3〕

共重合体D-1を添加しないこと以外は実施例1と同様にしてトナー10を得た。このトナー10について、実施例1と同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

### 【0219】

#### 〔実施例8〕

・ 結着樹脂1	80 質量部
・ 共重合体D-1	20 質量部
・ 磁性酸化鉄	90 質量部
・ フィッシャートロプシュワックス	2 質量部
・ パラフィンワックス	4 質量部
・ モノアゾ鉄錯体	2 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、130℃に設定した二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られていた微粉碎物をさらに風力分級機で分級し、重量平均径6.7μmの分級微粉体（トナー粒子）を得た。

### 【0220】

得られた分級微粉体100質量部に、乾式法で製造されたシリカ微粉体（ BET比表面積=200m<sup>2</sup>/g）100質量部あたりジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチレンジシラザン処理し、ジメチルシリコーン処理を行った疎水性シリカ1.2質量部を加え、チタン酸ストロンチウム3.0質量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き150μmのメッシュで篩い、トナー11を得た。トナー物性を表1にまとめた。

### 【0221】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	実施例 6	比較例 2	実施例 7	比較例 3	実施例 8
・トナー No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
・カルボン酸基含有ジゴム樹脂(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5 <sup>*1</sup>	B-6	B-7	B-1	B-1	B-1	B-1
・カルボン酸基含有ジゴム樹脂(C)	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	-	C-1	C-1	C-1
樹脂混合質量比 B/C	95/5	90/10	95/5	95/5	90/10	98/2	90/10	100/0	95/5	95/5	95/5
共役ジゴム共重合体	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	-	D-1
・の THF 不溶分 [%]	30	25	25	35	0	45	25	0	25	5	30
・ジエン化合物/クチジン <sup>*2</sup>	0.022	0.015	0.022	0.010	×	0.010	0.020	×	0.022	×	0.022
酸価 (Av) [mgKOH/g]	8.6	0.6	4.2	38.0	0	51.2	0.8	8.8	8.6	9.8	8.6
ビーカ分子量(GPC)	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
ビーカ面積(GPC)	78	80	80	82	59	85	62	73	76	74	78
DSC 吸熱ビーカ温度 [°C]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

\*1: B-5 は、カルボン酸基を有しないジゴム樹脂

\*2: H-NMR 測定におけるジエン化合物起因のアロハ積分値/クチジン起因のアロハ積分値。ジエン化合物起因のシグマが検出限界以下のものは×

【0222】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	実施例5	実施例6	比較例2	実施例7	比較例3	実施例8
H-N <sub>o.</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
低温定着性 [°C]	150	150	150	160	155	155	150	150	155	155	150
耐ガラクト性 [°C]	>240	240	>240	190	>240	240	190	240	190	>240	
N/N カット性	1.42	1.41	1.40	1.35	1.21	1.28	1.25	1.43	1.41	1.41	
N/L 定着分離爪汚染(%)	A	A	A	C	A	A	C	A	C	C	A
N/L カット性	1.41	1.40	1.39	1.38	1.20	1.30	1.24	1.38	1.40	1.37	1.43
N/L 定着分離爪汚染(%)	A	B	A	B	D	A	B	D	A	C	A
H/H カット性	1.38	1.40	1.38	1.21	1.01	1.05	1.18	1.35	1.35	1.28	1.39
H/H 定着分離爪汚染(%)	A	B	A	B	D	A	B	D	A	C	A

【0223】

【発明の効果】

本発明のトナーは、高速機においても優れた現像安定性及び耐久性を発現でき、また、低温定着性、耐オフセット性に優れ、定着分離爪への汚染防止性に優れる機能を発現する。

【図面の簡単な説明】

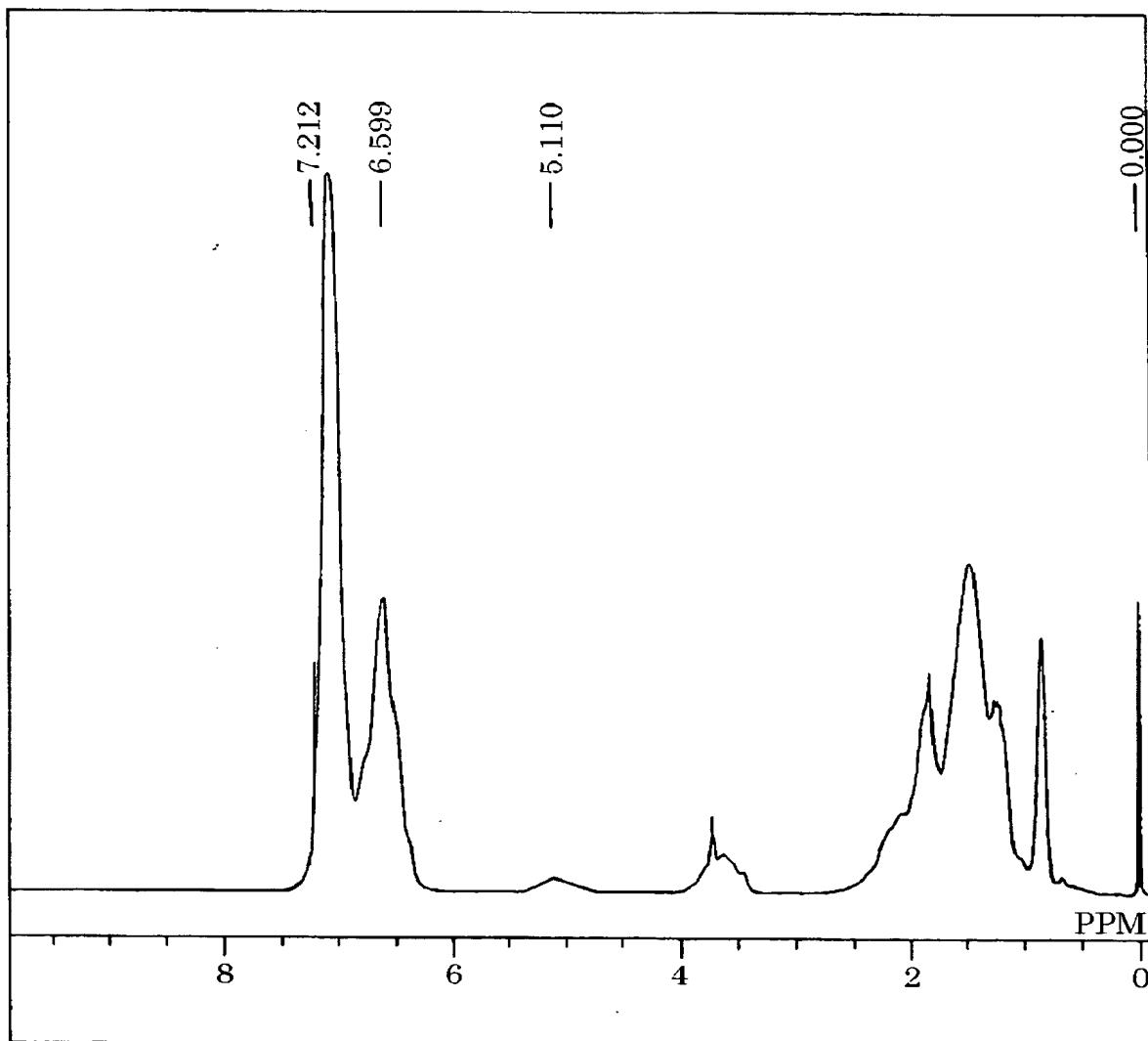
【図1】

本発明の実施例1のトナーの樹脂成分中のTHF不溶分の<sup>1</sup>H-NMR測定より得られる測定チャートである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速機での現像安定性、耐久性に優れ、低温定着性、耐オフセット性にも優れ、さらに、定着分離爪への汚染防止性にも優れたトナーを提供する。

【解決手段】 カルボキシル基含有ビニル樹脂とエポキシ基含有ビニル樹脂との架橋体を含有し、さらに、該架橋体に脂肪族共役ジエン共重合体を内包してなる結着樹脂を有するトナーとする。

【選択図】 なし

特願 2003-086714

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社